



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 C08G 59/18, C08L 63/00, 71/02	AI	(11) 国際公開番号 WO 91/15533 (43) 国際公開日 1991年10月17日 (17.10.1991)
(21) 国際出願番号 POT/JP91/00446 (22) 国際出願日 1991年4月3日 (03. 04. 91) (30) 優先権データ 特願平2/89713 1990年4月3日 (03. 04. 90) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社 (KANEGAFUCHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 藤田雅幸 (FUJITA, Masayuki) [JP/JP] 本間達英 (HOMMA, Michihide) [JP/JP] 〒676 兵庫県高砂市高砂町沖浜町2番63号 Hyogo, (JP) 若林 宏 (WAKABAYASHI, Hiroshi) [JP/JP] 〒655 兵庫県神戸市垂水区舞子台2丁目8番B-102 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 高田瑛子, 外 (TSUTADA, Akiko et al.) 〒541 大阪府大阪市中央区瓦町1丁目7番1号 第百生命大阪瓦町ビル8階 Osaka, (JP)	(81) 指定国 AT (欧州特許), AU, BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GR (欧州特許), IT (欧州特許), JP, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title : CURABLE RESIN COMPOSITION (54) 発明の名称 硬化性樹脂組成物 (57) Abstract A curable resin composition which is lowly viscous and easy to handle before curing and is excellent in tensile characteristics and also resistant to chemicals and water after curing. The composition comprises an oxypropylene polymer which has at least one group containing a silicon atom having a hydroxyl or hydrolyzable group bonded thereto, a Mw/Mn of 1.6 or less, and a number-average molecular weight of 6,000 or above, and an epoxy resin.		

- 1 -

明 細 書

硬化性樹脂組成物

〔技術分野〕

本発明は、反応性ケイ素基を含有するオキシプロピレン重合体とエポキシ樹脂を含有する新規な硬化性樹脂組成物に関する。

〔背景技術〕

従来、エポキシ樹脂は、各種成形材料、接着剤、塗料、合板、積層品などの幅広い用途に使用されているが、これらの用途に共通する問題として、硬化物が脆く、また接着剤などに使用したばあい剥離強度が小さいという弱点がある。

一方、反応性ケイ素基（水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基であって、シロキサン結合を形成し得る基）を有するオキシプロピレン重合体は、常温でも硬化し、ゴム弾性体になるという興味ある特性を有しているが、通常、硬化物の強度が小さいという弱点を有しており、用途が制限されている。

そこで、エポキシ樹脂硬化物の脆さおよび反応性ケイ素基を有するオキシプロピレン重合体硬化物の強度不足という欠点を大巾に改善するため、エポキシ樹脂と反応性ケイ素基を有するオキシプロピレン重合体とを組合せた硬化性

- 2 -

樹脂組成物が提案された（例えば、特開昭 61-247723 号、特開昭 61-268720 号）。

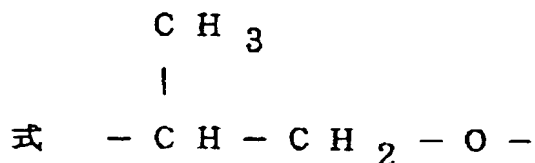
しかしながら、従来、分子量分布の狭い（単分散性の大きい）高分子量のオキシプロピレン重合体の製造が困難であったため、反応性ケイ素基を含有するオキシプロピレン重合体においても、分子量分布の広い（多分散性の大きい）重合体しか知られていなかった。

このような分子量分布の広いオキシプロピレン重合体を用いた組成物は、硬化前において粘度が高く、取扱いが容易でなく、実用面において種々の不便な点があった。

最近、分子量分布の狭いポリオキシプロピレンが得られることが報告されている。本発明者らは、分子量分布の狭いオキシプロピレン重合体を主鎖として用い末端に反応性ケイ素基を導入した重合体とエポキシ樹脂とを含有する組成物は、硬化前において粘度が低く、取扱いが容易であり、硬化後の硬化物はすぐれた引張り特性のほか、耐薬品性、耐水性を有することを見出し本発明に至った。

[発明の開示]

本発明の硬化性樹脂組成物は、
(A) 重合主鎖が



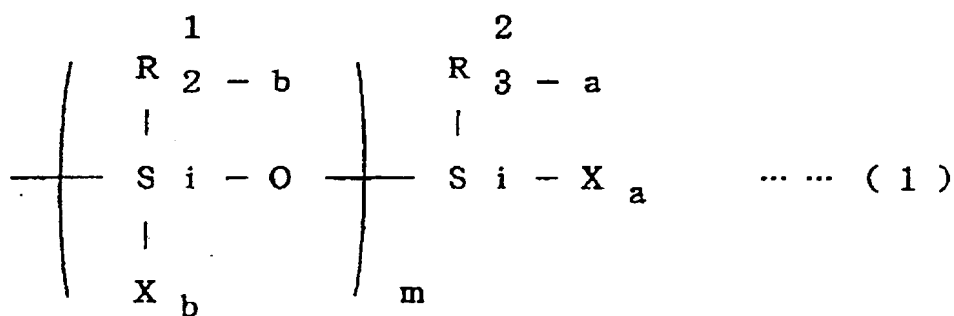
- 3 -

で示される繰り返し単位を含有し、水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基（反応性ケイ素基）を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であって、 M_w / M_n （重量平均分子量／数平均分子量）が1.6以下で数平均分子量（ M_n ）が6,000以上であるオキシプロピレン重合体、および

（B）エポキシ樹脂
を含有してなる。

〔発明を実施するための最良の形態〕

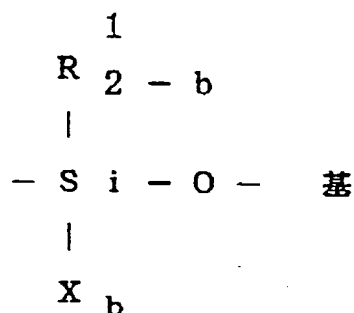
本発明に使用される（A）成分のオキシプロピレン重合体に含有されている反応性ケイ素基は特に限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例えば、下記一般式（1）で表わされる基が挙げられる。



〔式中、 R^1 および R^2 は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または（ R' ） $_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^1 または R^2 が2個以上存

- 4 -

在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。ここで R' は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基であり、3 個の R' は同一であってもよく、異なっているもよい。 X は水酸基または加水分解性基を示し、 X が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。 a は 0、1、2 または 3 を、 b は 0、1 または 2 をそれぞれ示す。また、 m 個の



における b は異なっているもよい。 m は 0 ~ 19 の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする。]

上記 X で示される加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましいが、加水分解性が穏やかで取扱いやすいという観点からメトキシ基等のアルコキシ基が特に好ましい。

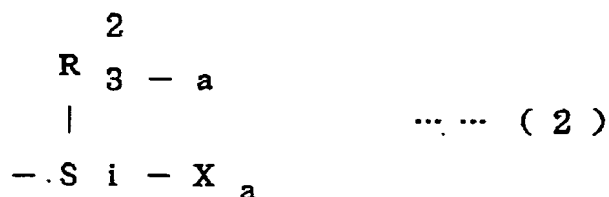
この加水分解性基や水酸基は 1 個のケイ素原子に 1 ~ 3

- 5 -

個結合することができ、 $(a + \sum b)$ は 1 ～ 5 であるのが好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に 2 個以上存在する場合には、それらは同一であってもよく、異なってもよい。

反応性ケイ素基中に、ケイ素原子は 1 個であってもよく、2 個以上であってもよいが、シロキサン結合等によりケイ素原子の連結された反応性ケイ素基の場合には、20 個程度であってもよい。

なお、下記一般式 (2) で表わされる反応性ケイ素基が、入手容易の点からは好ましい。



(式中、 R^2 、 X 、 a は前記と同じ。)

また、上記一般式 (1) における R^1 および R^2 の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、 R' がメチル基やフェニル基などである $(R')_3SiO-$ で示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R' としてはメチル基が特に好ましい。

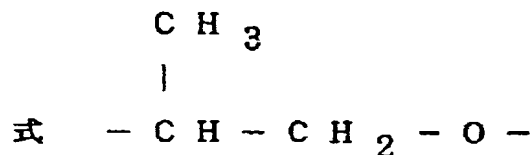
反応性ケイ素基はオキシプロピレン重合体 1 分子中に少なくとも 1 個、好ましくは 1、1 ～ 5 個存在するのがよい。重合体 1 分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が 1 個未満

- 6 -

になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を
発現しにくくなる。

反応性ケイ素基はオキシプロピレン重合体分子鎖の末端
に存在してもよく、内部に存在してもよい。反応性ケイ素
基が分子鎖の末端に存在すると、最終的に形成される硬化
物に含まれるオキシプロピレン重合体成分の有効網目鎖量
が多くなるため、高強度、高伸びで低弾性率を示すゴム状
硬化物が得られやすくなる。

本発明に使用される（A）成分における重合主鎖を構成
するオキシプロピレン重合体は、



で示される繰り返し単位を含有するものである。このオキ
シプロピレン重合体は、直鎖状であっても分枝状であって
もよく、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、
他の単量体単位等が含まれていてもよいが、上式に表わさ
れる単量体単位が重合体中に50重量%以上、好ましくは
80重量%以上存在することが好ましい。

このオキシプロピレン重合体の数平均分子量（ M_n ）と
しては6,000以上のものが有効に使用されうるが、好
ましくは6,000～30,000の数平均分子量を有す
るものがよい。さらに、このオキシプロピレン重合体にお
いては、重量平均分子量と数平均分子量との比（ M_w/M_n ）が1.6以下であり、極めて分子量分布が狭い（単分

散性が大きい)。 M_w / M_n の値は好ましくは 1.5 以下であり、さらに好ましくは 1.4 以下である。分子重量分布は、各種の方法で測定可能であるが、通常はゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) 法での測定が一般的である。このように数平均分子量が大きいにもかかわらず分子重量分布が狭いので、本発明の組成物は、硬化前においては粘度が低く取扱いが容易であり、硬化後においては良好なゴム状弾性挙動を示すとともに、接着剤として用いると優れた接着強度を発揮する。

本発明の (A) 成分となる反応性ケイ素基を有するオキシプロピレン重合体は、官能基を有するオキシプロピレン重合体に反応性ケイ素基を導入することによって得るのが好ましい。

高分子量で分子重量分布が狭く官能基を有するオキシプロピレン重合体は、オキシプロピレンの通常の方法 (苛性アルカリを用いるアニオン重合法) やこの重合体を原料とした鎖延長反応方法によって得ることはきわめて困難であるが、特殊な重合法である特開昭 61-197631 号、特開昭 61-215622 号、特開昭 61-215623 号、特開昭 61-218632 号、特公昭 46-27250 号及び特公昭 59-15336 号等に記載された方法により得ることができる。なお、反応性ケイ素基を導入すると分子重量分布は導入前の重合体に比較し広がる傾向にあるので、導入前の重合体の分子重量分布はできるだけ狭いことが好ましい。

反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行なえばよい。すなわち、例えば、以下の方法が挙げられる。

(1) 末端に水酸基等の官能基を有するオキシプロピレン重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させ、次いで、得られた反応生成物に加水分解性基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

(2) 末端に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基（以下、Y官能基という）を有するオキシプロピレン重合体に、このY官能基に対して反応性を示す官能基（以下、Y'官能基という）及び反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

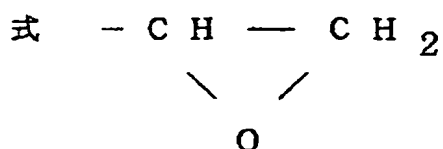
このY'官能基を有するケイ素化合物としては、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのようなアミノ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのようなメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのようなエポキシシラン類；ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなどのようなビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシランなどのような塩素原子含有シラン類； γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランなどのようなイソシアネート含有シラン類；メチルジメトキシ

シラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシランなどのようなハイドロシラン類などが具体的に例示されうるが、これらに限定されるものではない。

以上の方法のなかで、(1)の方法、又は(2)のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基及び反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法が、好ましい。

本発明に用いる(B)成分であるエポキシ樹脂としては、エピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンービスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルーオートルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用されうる。これらエポキシ樹脂のうちではとくに

- 1 0 -



で示されるエポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂類があげられる。

なお、本発明においてはエポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用してもよいことは当然のことである。使用されうるエポキシ樹脂硬化剤としては、一般に使用されているエポキシ樹脂用硬化剤が使用されうる。このような硬化剤としては、たとえばトリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロレンジアミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどのときアミン類；3級アミン塩類；ポリアミド樹脂類；イミダゾール類；ジシアンジアミド類；ケチミン類；三フッ化ホウ素錯化合物類；無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水コハク酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸などのとき無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類などのとき化合物が例示されるが、これらに限定されるものではない。

- 1 1 -

前記硬化剤を使用するばあい、その使用量はエポキシ樹脂および硬化剤の種類により異なるが、(B)成分100部(重量部、以下同様)に対し、硬化剤を0.1~300部の範囲で目的に応じて使用すればよい。

本発明の組成物においては、硬化物の強度を向上させるために、エポキシ基と反応しうる官能基と反応性ケイ素基とを分子中に含有するシリコン化合物を、(C)成分として使用することが好ましい。

該シリコン化合物におけるエポキシ基と反応しうる官能基としては、具体的には1級、2級、3級のアミノ基；メルカプト基；エポキシ基；カルボキシル基などがあげられる。また、反応性ケイ素基としては、前記(A)成分の説明において示されたのと同様の反応性ケイ素基があげられるが、とくに取扱いの容易さなどの点からアルコキシシリル基が好ましい。

このようなシリコン化合物の具体例としては、たとえばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アニリノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有シラン類；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メ

- 1 2 -

ルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどのメルカプト基含有シラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ結合含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(N-カルボキシメチルアミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのカルボキシシラン類などがあげられる。これらシリコン化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

本発明の組成物における(A)成分に対する(B)成分の使用割合は重量比で(A)/(B)=100/1~1/100の範囲である。(A)/(B)の割合が1/100未満になると、エポキシ樹脂硬化物の衝撃強度や強靱性の改良効果がえられがたくなり、(A)/(B)の割合が100/1をこえると、オキシプロピレン重合体硬化物の強度が不十分となる。(A)成分と(B)成分との好ましい使用割合は、硬化性樹脂組成物の用途などにより異なるため一概にはきめられないが、たとえばエポキシ樹脂硬化物の耐衝撃性、可撓性、強靱性、剥離強度などを改善するばあいには、(B)成分100部に対して(A)成分を1~100部、さらに好ましくは5~100部使用するのがよい。一方、(A)成分である反応性ケイ素基を有するオキシプロピレン重合体の硬化物強度を改善するばあいには、

- 1 3 -

(A) 成分 100 部に対して (B) 成分を 1 ~ 200 部、好ましくは 5 ~ 100 部使用するのがよい。

前記したシリコン化合物 ((C) 成分) は、(A) 成分および (B) 成分に対して重量比で $((A) + (B)) / (C) = 100 / 0.1 \sim 100 / 20$ の範囲で使用されるのが好ましく、より好ましくは $((A) + (B)) / (C) = 100 / 0.2 \sim 100 / 10$ の範囲で使用される。

本発明の硬化性樹脂組成物の調製法にはとくに限定はなく、たとえば上記した成分を配合し、ミキサーやロールやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用されうる。また、これら成分を適当に組合わせることにより、1 液型や 2 液型の配合物をつくり使用することもできる。

本発明の硬化性樹脂組成物には、シラノール縮合触媒 (硬化触媒) を使用してもよい。シラノール縮合触媒を使用する場合には、従来公知のものを広く使用することができる。その具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどのチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミ

- 1 4 -

ニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7（DBU）などのアミン系化合物、あるいはこれらアミン系化合物のカルボン酸などとの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基を有するシランカップリング剤；などのシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒などの公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

これらのシラノール縮合触媒の使用量は、オキシプロピレン重合体100部に対して0.1～20部程度が好ましく、1～10部程度が更に好ましい。オキシプロピレン重合体に対してシラノール縮合触媒の使用量が少なすぎると、硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が充分に進

行しにくくなる場合がある。一方、オキシプロピレン重合体に対してシラノール縮合触媒の使用量が多すぎると、硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られにくくなるので、好ましくない。

本発明の硬化性樹脂組成物は、種々の充填剤を混入する事により変性しうる。充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華およびシラスバルーン、などの如き充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤が使用できる。

これら充填剤で強度の高い硬化組成物を得たい場合には、主にフュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤を反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体 100 部に対し、1 ～ 100 部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化性組成物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体 100 部に対し 5 ～ 200 部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。もちろんこれら充填剤は 1 種類のみで使用してもよいし、2 種類以上混合使用してもよい。

本発明の反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体を使用するに際し、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混入できたりするのでより有効である。この可塑剤としては、一般によく使用されているものである。例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどの如きフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチルなどの如き脂肪族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどの如きグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの如き脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどの如きリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどの如きエポキシ可塑剤類；2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類などのポリエステル系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類；ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレンなどのポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、塩素化パラフィン類などの可塑剤が単独又は2種類以上の混合物の形で任意に使用できる。可塑剤量は、反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体100部に対し、0～100部の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。

本発明の硬化性樹脂組成物を使用するに際しては、更に、必要に応じて、接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改

良剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤などの各種添加剤を適宜添加することが可能である。

本発明の硬化性組成物は室温という低温でも硬化可能であり、また約100～150℃という高温にして速硬化させることも可能であるので、目的に応じて低温から高温までの広い温度巾で硬化させ、使用することができる。とくに、エポキシ樹脂／エポキシ樹脂硬化剤の組合わせで室温硬化しうるものを選べば、本発明の硬化性組成物から室温硬化で高強度硬化物がえられるという興味ある特徴が生ずる。さらに液状タイプのエポキシ樹脂を使用すれば、無溶剤型の硬化性組成物を容易に作製することができるという特徴が生ずる。

本発明の硬化性樹脂組成物の成形方法にはとくに限定はないが、エポキシ樹脂が反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体より多いばあいには、圧縮成形法、トランスファー成形法、射出成形法などのエポキシ樹脂の成形法として一般的に用いられている方法で成形することが好ましく、このような方法で成形すると、耐衝撃性、可撓性、強靱性などの改善された成形品、銅張積層板や強化木などのような積層成形加工品などがえられる。また前記のごとき組成のばあいには、剥離強度の改善された接着剤、可撓性の改善された発泡材料、ファイバーボードまたはパーティクルボード用の結合剤、塗料、シェルモールド用粘結剤、プレーキライニング用結合剤、砥石用結合剤、ガラス繊維や炭素繊維との組合せからなる複合材料などとしても好適に使

用しうる。

一方、反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体がエポキシ樹脂より多いばあいには、天然ゴムなどの固形ゴムまたはポリウレタンのようなゴム系液状ポリマーの成形で通常使用されている方法などで成形することが好ましく、このような方法で成形すると強度などの改善されたゴム成形品、ゴム状発泡体などがえられる。また反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体がエポキシ樹脂より多いばあいには、ゴム系接着剤、シール材、粘着剤などとしても好適に使用しうる。

本発明をより一層明らかにするために、以下に実施例を掲げる。

合成例 1

攪拌機付きフラスコに数平均分子量 15,000 のポリオキシプロピレントリオール ($M_w/M_n = 1.38$ 、粘度 89 ポイズ) 220 g (0.0447 当量) とジラウリン酸ジブチルスズ 0.02 g を仕込み、窒素雰囲気下で γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン 8.45 g (0.0447 当量) を室温で滴下した。滴下終了後、75℃で 1.5 時間反応させた。IR スペクトルを測定し、 2280 cm^{-1} 付近の NCO 吸収の消失と 1730 cm^{-1} 付近の C=O 吸収の生成を確認した後、反応を終了させた。213 g の無色透明のポリマーが得られた。

合成例 2

1.5ℓ 耐圧ガラス製反応容器に分子量 15,000 のポリオキシプロピレントリオール ($M_w/M_n = 1.38$ 、粘度 89 ポイズ) 401 g (0.081 当量) を仕込み、

- 19 -

窒素雰囲気下にした。

137℃で、滴下漏斗からナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液19.1g(0.099当量)を滴下し、5時間反応させた後、減圧脱揮した。窒素雰囲気下にもどし塩化アリル9.0g(0.118当量)を滴下、1.5時間反応させた後、さらにナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液5.6g(0.029当量)と塩化アリル2.7g(0.035当量)を用いてアリル化をおこなった。

この反応物をヘキサンに溶かしケイ酸アルミニウムで吸着処理した後、ヘキサンを減圧除去すると311gの黄色透明なポリマーが得られた(粘度68ポイズ)。

このポリマー270g(0.065当量)を耐圧ガラス製反応容器に仕込み、窒素雰囲気下にした。塩化白金酸の触媒溶液($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25gをイソプロピルアルコール500gに溶かした溶液)0.075mlを添加後、30分撹拌した。ジメトキシメチルシラン6.24g(0.059当量)を滴下漏斗より加え、90℃で4時間反応させた後、脱揮すると260gの黄色透明なポリマーが得られた。

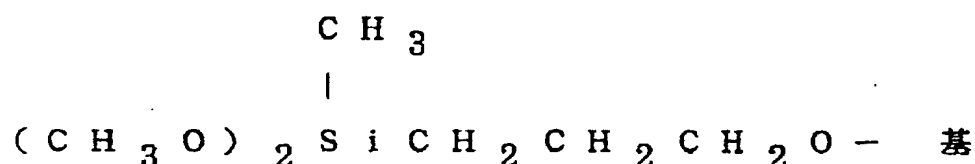
比較合成例 1

ポリプロピレングリコール(数平均分子量2,500)90部とポリプロピレントリオール(数平均分子量3,000)10部を出発原料とし、塩化メチレンを使用して分子量ジャンプ反応を行なったのち、アリルクロライドで分子鎖末端をキャッピングしてえられるアリルエーテル基が全末端の99%に導入された数平均分子量8,000のポ

- 20 -

リプロピレンオキシド 800 g を攪拌機付耐圧反応容器に入れ、メチルジメトキシシラン 20 g を加えた。ついで塩化白金酸触媒溶液 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の 8.9 g をイソプロピルアルコール 18 ml およびテトラヒドロフラン 160 ml に溶解させた溶液) 0.40 ml を加えたのち、80℃で6時間反応させた。

反応溶液中の残存水素化ケイ素基の量をIRスペクトル分析法により定量したところ、ほとんど残存していなかった。またNMR法によりケイ素基の定量をしたところ、分子末端に



を1分子当り約1.75個有するポリプロピレンオキシドがえられた。

合成例1、2および比較合成例1で得られたポリマーの粘度をB型粘度計(BMタイプローターNo. 4、12rpm)を用いて、23℃で測定した。また、各ポリマーの数平均分子量(M_n)と分子量分布(M_w/M_n)をGPCにより分析した。GPCは、ポリスチレンゲル(東ソー株式会社製)を充填したカラムに留出溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、オープン温度40℃で分析した。その結果を表-1に示す。

- 2 1 -

表 - 1

重 合 体	粘 度 (ポイズ)	数平均分子量 (M _n)	分子量分布 (M _w / M _n)
合成例 1	1 5 0	1 . 7 × 1 0 ⁴	1 . 4
合成例 2	8 8	1 . 8 × 1 0 ⁴	1 . 5
比較 合成例 1	2 4 0	1 . 5 × 1 0 ⁴	2 . 3

実施例 1、2 および 比較例 1

合成例 1、2 および 比較合成例 1 でえられたポリマー各 1 0 0 部に、エピコート 8 2 8 (油化シェルエポキシ樹脂製のビスフェノール A 型エポキシ樹脂) 5 0 部、ノクラック S P (大内新興化学工業株式製のモノフェノール系老化防止剤) 1 部、2, 4, 6-トリスー (ジメチルアミノメチル) フェノール (D M P - 3 0) 5 部、N-β- (アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリメトキシシラン 1 部、# 9 1 8 (三共有機合成株式製の有機錫化合物) 1 部、水 0 . 4 部をよく混練した。得られた組成物のうち、実施例 1、2 の組成物 (合成例 1、2 のポリマーを用いたもの) は、比較例 1 の組成物 (比較合成例 1 のポリマーを用いたもの) と比べて粘度が低く取扱いが容易であった。

得られた組成物の接着剤としての評価を次のようにして

- 2 2 -

おこなった。

引張せん断強度測定用に、J I S K 6 8 5 0 に基づき、J I S H 4 0 0 0 のアルミニウム板 A - 1 0 5 0 P (1 0 0 × 2 5 × 2 mm の試験片) を用い、上記の各組成物をヘラで塗布して貼合わせ、手で圧着し、試験サンプルを作製した。

T 形剥離接着強度は J I S K 6 8 5 4 に基づき T 形剥離試験にて評価したが、J I S H 4 0 0 0 のアルミニウム板 A - 1 0 5 0 P (2 0 0 × 2 5 × 0 . 1 mm の試験片) を用いて上記の各組成物をヘラで約 0 . 5 mm の厚さに塗布して貼合わせ、5 kg のハンドローラを用いて長さ方向に往復しないように 5 回圧着した。

これらの接着試験サンプルを 2 3 ° C で 2 日間、さらに 5 0 ° C で 3 日間硬化養生し、引張り試験に供した。ただし、引張速度は、引張せん断試験のばあいには 5 0 mm / min 、 T 形剥離試験のばあいには 2 0 0 mm / min に設定した。結果を表 - 2 に示す。

- 2 3 -

表 - 2

	実施例 1	実施例 2	比較例 1
用いた 重合体	合成例 1	合成例 2	比較 合成例 1
引張り 剪断強度 (kg / cm^2)	7 8	7 6	7 8
T 形剥離 強度 ($\text{kg} / 25 \text{mm}$)	1 2	1 2	1 3

実施例 3、4 および比較例 2

実施例 1、2 および比較例 1 で作製した組成物を厚さ 2 mm のシート状に伸ばし、23℃で2日間、さらに50℃で3日間硬化養生した。このシート状硬化物から1cm×1cmの小片を切りとり、重量を測定した後に10%酢酸水溶液10mlに浸し、50℃で保存した。

14日後に硬化物の小片をとり出し、表面の観察をした結果を表-3に示す。表において、○は変化なし、×は表面が溶解したことを示す。

- 2 4 -

表 - 3

	用いた 重合体	硬化物小片の 表面状態
実施例 3	合成例 1	○
実施例 4	合成例 2	○
比較例 2	比較合成例 1	×

比較例 2 の小片は表面がべとべととして溶解していた。一方、実施例 3、4 の小片はほとんど変化がなかった。従って、本発明によって耐酸性が大きく改善されたことがわかる。

〔産業上の利用可能性〕

本発明の硬化性樹脂組成物において（A）成分として使用される反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体は、数平均分子量が大きいにもかかわらず分子量分布が狭い。従って、本発明の組成物は、硬化前においては、同一分子量で分子量分布の広い従来の反応性ケイ素基含有オキシプロピレン重合体を含有する組成物と比べて粘度が低く取扱いが容易である。

このように硬化前の粘度が低いので、作業性が良いだけ

でなく、多量の充填剤を配合できて優れた室温硬化性組成物を得ることができる。

硬化後においては、架橋網目が均一となり伸び特性が向上するなどの良好なゴム状弾性挙動を示し、接着剤として用いると優れた接着強度を発揮する。

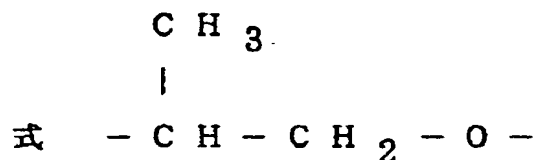
さらに、耐酸性などの耐薬品性が予想外に大幅に改善され、耐溶剤性、耐水性も優れている。

このように、本発明の硬化性樹脂組成物は極めて実用価値の高いものである。

- 2 6 -

請 求 の 範 囲

1. (A) 重合主鎖が



で示される繰り返し単位を含有し、水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であって、 M_w / M_n が1.6以下で数平均分子量が6,000以上であるオキシプロピレン重合体、および

(B) エポキシ樹脂

を含有する硬化性樹脂組成物。

2. (A) 成分の重合体の M_w / M_n が1.5以下である請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

3. (A) 成分の重合体の数平均分子量が6,000~30,000である請求項1又は2記載の硬化性樹脂組成物。

4. (A) 成分の重合体においてケイ素原子含有基が分子鎖末端に存在する請求項1~3のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

(57) 要約

この発明は、硬化前において粘度が低く、取扱いが容易であり、硬化後の硬化物はすぐれた引張り特性のほか、耐薬品性、耐水性を有するという硬化性樹脂組成物を提供する。この組成物は、(A) 水酸基または加水分解性基の結合したケイ素原子を含むケイ素原子含有基を少なくとも1個有するオキシプロピレン重合体であって、 M_w/M_n が1.6以下で数平均分子量が6,000以上であるオキシプロピレン重合体、および(B) エポキシ樹脂を含有してなる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モロコチ
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GI	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CQ	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU	ソビエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャド
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 91/ 00446

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁴ C08G59/18, C08L63/00, 71/02		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分類体系	分類記号	
IPC	C08G59/00-59/72, C08L63/00-63/10, 71/00-71/14	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1990年 日本国公開実用新案公報 1971-1990年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 58-47054 (鐘淵化学工業株式会社), 18. 3月. 1983 (18. 03. 83). 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, A, 61-247723 (鐘淵化学工業株式会社), 5. 11月. 1986 (05. 11. 86). 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, A, 61-268720 (鐘淵化学工業株式会社), 28. 11月. 1986 (28. 11. 86). 特許請求の範囲 & EP, A, 186191 & US, A, 4657986	1-4
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 25. 04. 91	国際調査報告の発送日 13.05.91	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 中 島 庸 子 ®	4 J 8 4 1 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/00446

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="text-align: center; font-family: monospace; font-size: 1.2em;">Int. Cl⁵ C08G59/18, C08L63/00, 71/02</div>														
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; font-size: 0.8em;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%; padding: 5px;">Classification System</td> <td style="padding: 5px;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 10px;">IPC</td> <td style="padding: 10px;">C08G59/00-59/72, C08L63/00-63/10, 71/00-71/14</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; font-size: 0.8em;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸</div> <div style="padding: 10px;"> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%;">Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="width: 50%; text-align: right;">1926 - 1991</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td style="text-align: right;">1971 - 1991</td> </tr> </table> </div>			Classification System	Classification Symbols	IPC	C08G59/00-59/72, C08L63/00-63/10, 71/00-71/14	Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1991	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1991				
Classification System	Classification Symbols													
IPC	C08G59/00-59/72, C08L63/00-63/10, 71/00-71/14													
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1991													
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1991													
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; padding: 5px;">Category ¹⁰</th> <th style="width: 60%; padding: 5px;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 30%; padding: 5px;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 58-47054 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), March 18, 1983 (18. 03. 83), Claim (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-4</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 61-247723 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), November 5, 1986 (05. 11. 86), Claim (Family: none)</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-4</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">A</td> <td style="padding: 5px;">JP, A, 61-268720 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), November 28, 1986 (28. 11. 86), Claim & EP, A, 186191 & US, A, 4657986</td> <td style="text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-4</td> </tr> </table>			Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	A	JP, A, 58-47054 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), March 18, 1983 (18. 03. 83), Claim (Family: none)	1-4	A	JP, A, 61-247723 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), November 5, 1986 (05. 11. 86), Claim (Family: none)	1-4	A	JP, A, 61-268720 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), November 28, 1986 (28. 11. 86), Claim & EP, A, 186191 & US, A, 4657986	1-4
Category ¹⁰	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³												
A	JP, A, 58-47054 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), March 18, 1983 (18. 03. 83), Claim (Family: none)	1-4												
A	JP, A, 61-247723 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), November 5, 1986 (05. 11. 86), Claim (Family: none)	1-4												
A	JP, A, 61-268720 (Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.), November 28, 1986 (28. 11. 86), Claim & EP, A, 186191 & US, A, 4657986	1-4												
<div style="font-size: 0.8em;"> ¹⁰ Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family </div>														
IV. CERTIFICATION <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="width: 50%; padding: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 10px;">April 25, 1991 (25. 04. 91)</td> <td style="text-align: center; padding: 10px;">May 13, 1991 (13. 05. 91)</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">International Searching Authority</td> <td style="padding: 5px;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 10px;">Japanese Patent Office</td> <td></td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	April 25, 1991 (25. 04. 91)	May 13, 1991 (13. 05. 91)	International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	Japanese Patent Office					
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report													
April 25, 1991 (25. 04. 91)	May 13, 1991 (13. 05. 91)													
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer													
Japanese Patent Office														